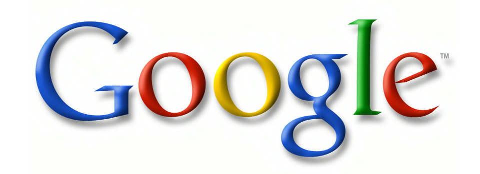
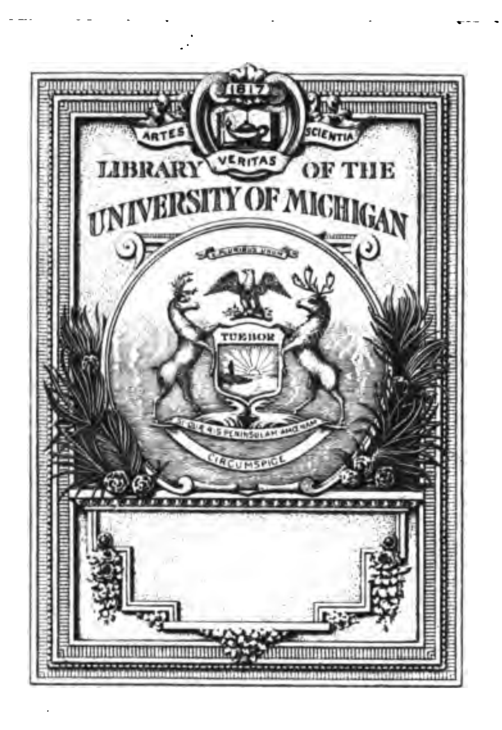
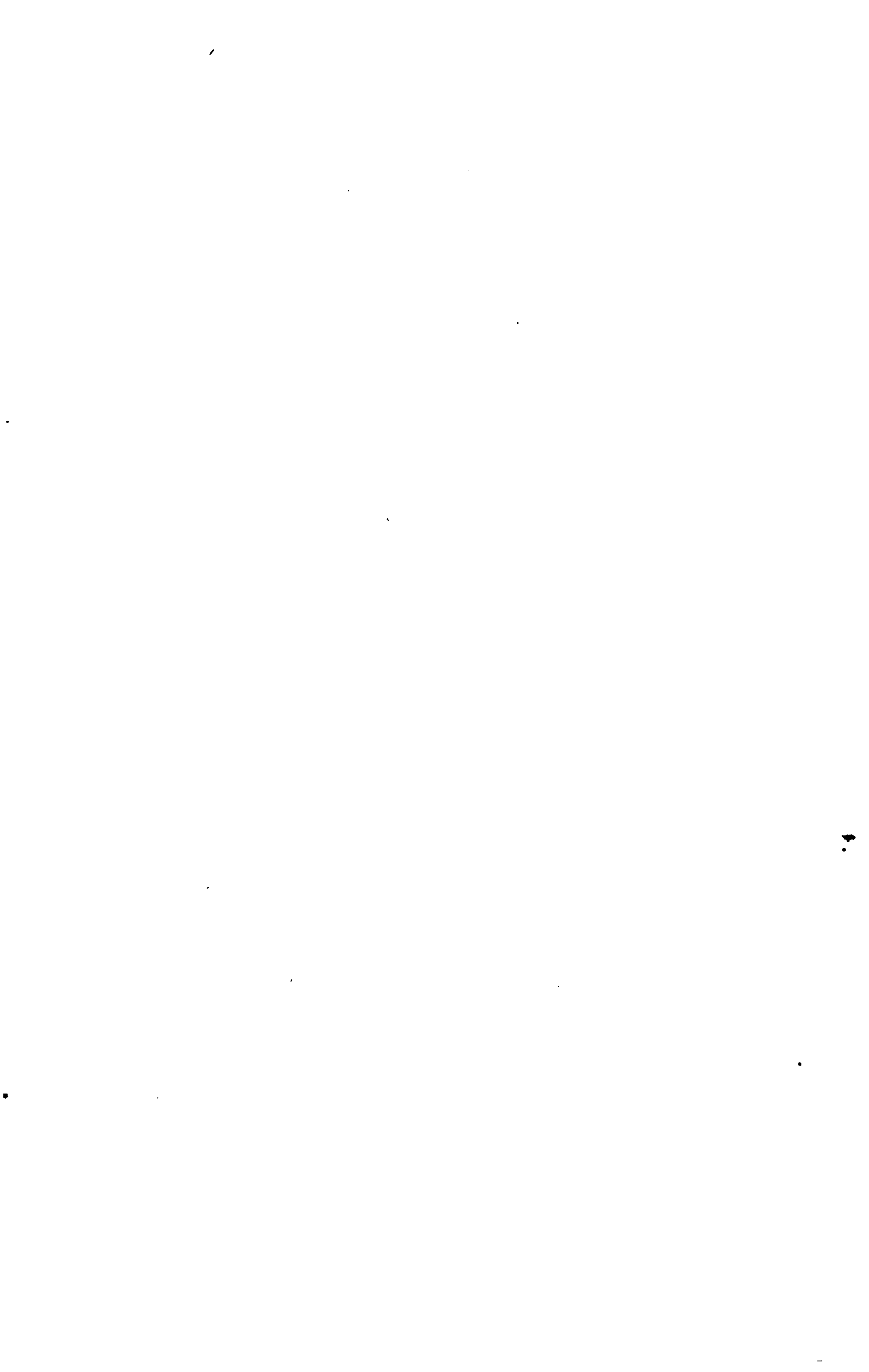



1817
ARTES
SCIENTIA
VERITAS
LIBRARY OF THE
UNIVERSITY OF MICHIGAN
TUEBOR
CIRCUMSPICE







Das elektrische Verhalten des kristallinischen Selens gegen Wärme und Licht.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

hohen philosophischen Fakultät

der

Friedrich-Alexanders-Universität Erlangen

vorgelegt

von

Christoph Ries

aus Waldsassen.

Tag der mündlichen Prüfung: 24. Juli 1902.

München

Buchdruckerei G. Hafner

1902.

I. Historisches.

Während das Selen in dem amorphen Zustande die Elektricität nicht leitet, zeigt es in der kristallinischen Modifikation sehr merkwürdige elektrische Eigenschaften. Insbesondere sind es drei Erscheinungen, welche grosses Interesse bieten und deshalb die Physiker schon vielfach beschäftigt haben:

1. Der Einfluss der Wärme auf die elektrische Leitfähigkeit des kristallinischen Selens.
2. Der Einfluss des Lichtes auf die elektrische Leitfähigkeit des kristallinischen Selens.
3. Die Erzeugung einer E. M. K. im kristallinischen Selen unter dem Einfluss des Lichtes.

Den Einfluss der Wärme auf die Elektricitätsleitung des Selens hat zuerst Hittorf (1) untersucht*). Nach ihm leitet das kristallinische Selen wie die Kohle d. h. es besitzt einen negativen Temperaturcoefficienten, eine Beobachtung, welche auch von Draper und Moss (12) bestätigt wird. Adams (5) dagegen hat an seiner Selenzelle beim Erwärmen eine Zunahme des Widerstandes wie bei den meisten Metallen beobachtet. Wir haben also hier zwei ganz entgegengesetzte Resultate, welche erst durch die Versuche von Siemens (10) einigermassen verständlich werden. Letzterer fand, dass man durch Erhitzen auf 100^0 C. eine andere Modifikation erhält als durch Erhitzen auf 200^0, indem erstere einen negativen, letztere dagegen einen positiven Temperaturcoefficienten besitzt. Als nämlich Siemens einige Selenpräparate 4 Stunden lang auf der Temperatur 200—210^0 erhielt, beobachtete er, dass sich der elektrische Widerstand während dieser Zeit um ca. $^1/_8$ vergrösserte. Hatte die Erhitzung so lang

*) Die beigedruckten Zahlen beziehen sich auf das später folgende Literaturverzeichnis.

gedauert, bis keine weitere Zunahme des Widerstandes mehr stattfand, so begann bei eintretender Abkühlung sofort die Abnahme des Widerstandes (positiver Temperaturcoefficient); war diese Grenze aber nicht erreicht, so stieg der Widerstand bei entsprechender Abkühlung erst bis zu einem Maximum an (negativer Temperaturcoefficient) und nahm dann mit der Temperaturerniedrigung ab (pos. Temperaturcoeff.). Der Zustand, in dem das Selen einen positiven Temperaturcoefficienten besitzt, erwies sich allgemein nicht als stabil, er sinkt mit jedem eintretenden Temperaturwechsel und bildet sich schon bei der Abkühlung und ebenso nach derselben langsam wieder in den Zustand des bei geringerer Temperatur kristallinisch gewordenen Selens zurück bis auf einen im letzteren gelöst bleibenden Rest, dessen Grösse von der Höhe der Temperatur, bis zu welcher es abgekühlt wurde, abhängt. Sehr grosse Abkühlung z. B. auf — 15^0 scheint die Existenz eines positiven Temperaturcoefficienten im Selen gänzlich zu vernichten oder drückt sie doch wenigstens bis unter die Lufttemperatur hinab. Das Auftreten eines positiven Temperaturcoefficienten ist nach Siemens bedingt durch eine lang andauernde Erhitzung auf einer Temperatur von mindestens 200^0; dauert die Erhitzung nur kurze Zeit oder erreicht sie die genannte Temperatur nicht, so ändert sich der Charakter des Selens niemals; in diesem Falle vermindert sich also die Leitfähigkeit fortwährend mit Erniedrigung der Temperatur; das Selen leitet dann stets wie Kohle.

Auch Bidwell (22, 27) hat an einem Selenelement zwei verschiedene Leitfähigkeiten beobachtet. Er fand, dass bei einer allmählichen Steigerung der Temperatur über 0^0 der Widerstand zuerst wuchs und späterhin abnahm.

Eine besondere Eigentümlichkeit, die dem kristallinischen Selen zukommt, ist seine aussergewöhnliche Lichtempfindlichkeit, eine Eigenschaft, der das Selen seine Bedeutung für die Praxis verdankt. Ich habe anfangs schon auf die beiden photoelektrischen Erscheinungen hingewiesen, nämlich die Veränderung der elektrischen Leitfähigkeit und die Erregung einer E. M. K. Wir wollen vorerst den Einfluss des Lichtes auf das elektrische Leitvermögen betrachten.

May, Superintendent der Valencia-Kabelstation fand bei der Herstellung von Selenwiderständen, dass die Leitfähigkeit des kristallinischen

Selens durch die Belichtung bedeutend vergrössert wird, eine Beobachtung, welche von W. Smith (2) veröffentlicht und bald darauf von mehreren Physikern bestätigt wurde. Die Wirkung tritt sofort mit dem Auffallen der Lichtstrahlen ein, zeigt sich aber während der Dauer der Belichtung keineswegs constant. Nach der Abblendung des Lichtes kehrt der Widerstand nicht sofort zur anfänglichen Grösse zurück, sondern erst allmählich. Kalischer (35) bezeichnet dieses Phänomen als eine Nachwirkung des Lichtes; er nimmt an, dass das Licht irgend eine moleculare Änderung im Selen hervorruft; die erwähnte Erscheinung zeigt dann, dass nach Aufhören der Lichtwirkung die Molecüle nicht sofort ihre ursprüngliche Gleichgewichtslage wieder einnehmen, sondern hiezu einiger Zeit bedürfen. Die Veränderung des Widerstandes bei Belichtung verhält sich nach Adams (8) fast genau umgekehrt, wie der Abstand d. h. direkt wie die Quadratwurzel der Intensität des Lichtes. Siemens (13) wies ferner nach, dass die beiden Modifikationen, die man durch Erhitzen auf 100^0 resp. 200^0 erhält, eine verschiedene Empfindlichkeit besitzen, indem die letztere eine bedeutend grössere Wirkung zeigt als das auf 100^0 erhitzte Selen. Die Hoffnung (7), das merkwürdige Verhalten des Selens bei der Belichtung zu absoluten photometrischen Messungen verwerten zu können, hat sich nicht erfüllt, dagegen hat es zu telephonischen Zwecken schon wiederholt eine sehr praktische Verwendung gefunden (18, 21, 26, 46).

Ein ganz sonderbares Verhalten hat Kalischer (36) an einigen Selenzellen beobachtet. Während sich die von ihm construirten Zellen aus Zink, Kupfer—Zink und Kupfer—Platin ganz normal verhielten, also eine Abnahme des Widerstandes bei Belichtung zeigten, ergaben einige Selenzellen, deren Elektroden Kupferdrähte oder Kupfer—Messingdrähte bildeten, je nach der Lichtstärke eine Zunahme oder Abnahme des Widerstandes; intensiveres Licht hatte momentane Abnahme und bald darauf Zunahme des Widerstandes zur Folge.

Die Selenelemente, welche zu den bisherigen Untersuchungen über die Leitfähigkeit dienten, sind im allgemeinen ohne besondere Schwierigkeiten herzustellen; man braucht nur zwischen zwei von einander isolierte Drahtspiralen, Drahtnetze oder Metallplatten eine dünne Selenschicht einzuschmelzen und durch Erwärmen auf $100—217^0$

in den kristallinischen Zustand überzuführen. Dagegen erfordert die Herstellung derjenigen Selenzellen, welche bei Belichtung einen elektrischen Strom liefern sollen, eine grössere Sorgfalt. Die Überführung des Selens aus dem amorphen in den kristallinischen, photoelektromotorischen Zustand geschieht durch längere Erhitzung auf bestimmter Temperatur und langsames Abkühlen. Kalischer (35) und Uljanin (38) schreiben vor, die Elemente auf 195° zu erwärmen, $^1/_2$ bis 2 Stunden auf dieser Temperatur zu erhalten und dann ganz langsam abzukühlen; zeigen sich die Elemente nicht wirksam, so empfiehlt es sich, das Verfahren zu wiederholen.

Die Form der von den Physikern hergestellten, photoelektromotorisch wirksamen Selenzellen war sehr verschieden. Da die Wirksamkeit von der Form derselben sehr viel abhängt, will ich auf die einzelnen Arten näher eingehen.

Die Beobachtung, dass das Licht im Selen eine E. M. K zu erzeugen vermag, wurde zuerst von Adams und Day (9) gemacht und zwar an einem kristallinischen Selenstab, an den als Elektroden Platindrähte angeschmolzen waren. Bei Belichtung floss ein elektrischer Strom vom dunklen Ende zum belichteten, manchmal aber auch umgekehrt.

Kalischer (35, 39) schmolz das Selen gewöhnlich zwischen zwei von einander isolierte Drahtspiralen, in manchen Fällen auch zwischen zwei Metallplatten ein. Nach ihm ist die Wirkung des photoelektrischen Stromes dieselbe wie in den gewöhnlichen galvanischen Elementen. Selenzellen, welche aus zwei Drähten verschiedener Substanz bestanden, besassen eine grössere E. M. K. als solche, welche aus gleichen Drähten gebildet waren.

Eine Zelle von Kalischer (26) zeigte sich auf der einen Seite empfindlich, auf der anderen aber nicht; auf der einen Seite lagen die Drähte wenigstens teilweise frei, und es waren nur die Zwischenräume mit Selen ausgefüllt, die andere Seite erschien als gleichmässig mit Selen bedeckte Fläche, so dass die Elektroden völlig bedeckt waren. Es ergibt sich hieraus, dass das Licht nicht auf das Selen allein wirkt, sondern vielmehr auf den Contakt des Selens mit den Metallen. Ist dies der Fall, so müssen diejenigen Elemente die grösste Wirkung zeigen, bei denen die Contaktstelle möglichst gross ist u. möglichst leicht belichtet werden kann. Diese Anforderung erfüllt die von Fritts (28, 34)

angewandte Construktion in vorzüglicher Weise. Letzterer hat eine auf einer Messingplatte aufgetragene Selenschicht durch Erhitzen kristallinisch gemacht und dann mit einem durchsichtigen Goldblatt bedeckt, durch welches hindurch der Contakt in seiner ganzen Ausdehnung belichtet werden kann. Das Element zeigte im Lichte einen beträchtlichen Strom in der Richtung der Lichtstrahlen von Gold durch das Selen zum Messing.

Dieselbe Construktion verwendete Uljanin (38), indem er das Selen zwischen zwei durchsichtige Platinspiegel einschmolz. Seine Zellen haben den Vorzug, dass sie von beiden Seiten in beliebiger Weise belichtet werden können. Bei diesen Elementen mit 2 gleichen Elektroden erwies sich stets die belichtete Seite elektropositiv d. h. es floss ein Strom von der belichteten Seite durch das Selen zur beschatteten. Die Richtung des Stromes erwies sich also abhängig von der Lichtrichtung. Anders verhielten sich vier Elemente, deren eine Elektrode aus Messing, die andere aus Platin bestand. Bei diesen Elementen zeigte sich stets die Platinelektrode positiv elektrisch, mochte die eine oder andere Seite belichtet werden; bei Belichtung der Messingelektrode war die Wirkung nur geringer.

Weitere Arten von Selenzellen finden wir bei Righi (37, 41). Derselbe überzog eine Metallplatte mit kristallinischem Selen und legte sie auf ein feines Drahtnetz, das die andere Elektrode bildete; durch letzteres hindurch konnte die Selenschicht gut belichtet werden. Oder er legte ein Selenscheibchen, welches er durch Schmelzen und Kristallisieren von Selen zwischen 2 Glasplatten erhalten hatte, zwischen eine Metallplatte und ein Drahtnetz. Ein bestimmtes Gesetz über die Richtung der auftretenden Ströme lässt sich aus seinen Resultaten nicht ableiten.

Verbindet man eine elektromotorisch wirksame Selenzelle mit einem elektrischen Messapparat und belichtet sie, so erfolgt sofort mit dem Auffallen der Lichtstrahlen ein Ausschlag, welcher sich während der Dauer der Belichtung fast vollständig constant zeigt. Mit der Verdunkelung verschwindet die E. M. K. völlig wieder. Righi (37, 41) beobachtete im Gegensatz zu den übrigen Forschern auch im Dunkeln eine E. M. K in den Selenelementen; wenn er aber das Selen belichtete, so ergab sich eine Zunahme der E. M. K., welche nach Entfernung des Lichtes ihren ursprünglichen Wert

annahm. Kalischer (39) behauptet indess, die von Righi im Dunkeln beobachteten Kräfte wären die andauernde Wirkung einer vorhergehenden Belichtung, indem die Elemente vor ihrer Prüfung vor dem Einfluss des Lichtes nicht völlig geschützt waren. Auffallend erscheint es, dass viele Selenzellen polarisierbar sind, eine Eigenschaft, die allerdings nicht allen Elementen zukommt. Nach Uljanin (38) erweisen sich gerade von den am meisten erregbaren Elementen viele gar nicht oder nur schwach polarisierbar.

II. Literaturübersicht.

1. Hittorf (Pogg. Annalen d. Physik 84. 1851 p. 214). Über die Allotropie des Selens.
2. W. Smith (Ber. der deutsch. chem. Ges. 6. 1873 p. 204). Wirkung des Lichtes auf die Leitfähigkeit des Selens.
3. Sale (Proc. Roy. Soc. 21. 1873 p. 283 Pogg. Ann. d. Phys. 150. 1873 p. 333). Wirkung des Lichtes auf den elektrischen Widerstand des Selens.
4. Rosse (Phil. Mag. 47. 1874 p. 161). Über den Widerstand des Selens.
5. W. G. Adams (Proc. Roy. Soc. 23 1875 p. 535 Pogg. Ann. 159. 1876 p. 622). Über die Wirkung des Lichtes auf das Selen.
6. Siemens (Berl Sitz. Ber. 1875 p. 280). Über den Einfluss der Belichtung auf die Leitfähigkeit des Selens.
7. Siemens (Dinglers polytech. Journ. 217. 1875 p. 61). Elektrisches Photometer.
8. W. G. Adams (Proc. Roy. Soc. 24. 1875 p. 163 Pogg. Ann. 159. 1876 p. 629). Über die Wirkung des Lichtes auf Tellur und Selen.
9. Adams u. Day (Proc. Roy. Soc. 25. 1876 p. 113). Wirkung des Lichtes auf Selen.
10. Siemens (Berl. Sitz. Ber. d. Akad. 1876 p. 95 Pogg. Ann. 159. 1876 p. 117). Über die Abhängigkeit der elektr. Leitfähigkeit des Selens von Wärme und Licht.
11. Gordon (Jahresber. d. Chem 1876 p. 121). Einwirkung des Lichtes auf die Leitfähigkeit des Selens.
12. Draper und Moss (Jahresber. d. Chem. 1876 p. 120 u. 180). Wirkung des Lichtes auf die Leitfähigkeit des Selens.
13. Siemens (Berl. Sitz. Ber. 1877 p. 299 Wied. Ann. 2. 1877 p. 521) Über die Abhängigkeit der elektr. Leitfähigkeit v. Wärme u. Licht.

14. Forssmann (Wied. Ann. 2. 1877 p. 513). Über den Leitungswiderstand des Selens.
15. Sabine (Nature 17. 1878 p. 512 Ann. d. Phys. Beibl 2. 1878 p. 355). Wirkung des Lichtes auf ein galvanisches Selenelement.
16. Sabine (Phil. Mag. 5. 1878 p. 401 Ann d. Phys. Beibl. 3. 1879 p. 434). Elektrische Versuche mit kristallinischem Selen.
17. Brequet (Ann. d. chim et d. phys. 21. 1880 p. 560). Photophonische Selenempfänger.
18. Bell (Ann. d. chim. et d. phys. 31. 1880 p. 399, Fortschritte d. Physik 36. 1880 p. 1041, Elektrotechn. Zeitschr. 1880 p. 391). Über das Selen und das Photophon.
19. Weinhold (Elektrotechn. Zeitschr. 1880 p. 423). Herstellung von Selenwiderständen für Photophonzwecke.
20. Obach (Nature 22. 1880 p. 496 Ann. d. Phys. Beibl. 5. 1881 p. 139). Einfluss von Phosphorescenzlicht auf Selen.
21. Bidwell (Chem. News 44. 1. p. 18, Jahresb. d. Chem. 1881 p. 96). Das Selen und seine Anwendung auf das Photophon.
22. Bidwell (Phil. Mag. 11. 1881 p. 302 Ann. d. Phys. Beibl. 5. 1881 p. 526). Die Wirkung der Temperatur auf den Widerstand des Selens.
23. Sirks (Ann. d. Phys. Beibl. 5. 1881 p. 526). Über die Veränderung des Widerstands des Selens.
24. Mercadier (Compt. rend. 92. 1881 p. 1407). Einfluss der Temperatur auf den Widerstand radiophonischer Selenempfänger.
25. Bellati u. Romanese (Atti. Ist. Ven. 7. 1881 p. 8 Ann. d. Phys. Beibl. 6. 1882 p. 116). Über die Schnelligkeit der Änderung des Widerstandes des Selens bei der Bestrahlung.
26. Kalischer (Rep. d. Phys. 17. 1881 p. 563). Photophon ohne Batterie.
27. Bidwell (Phil. Mag. 15. 1883 p. 31) Der elektr. Widerstand von Selenzellen.
28. Fritts (Sill. Journ. 26. 1883 p. 465 Proc. Amer. Assoc 33. 1884 p. 97 Lum électr. 15. 1885 p. 226). Lichtempfindliche Selenzelle.
29. Hesehus (Rep. d. Phys. 20. 1884 p. 490). Der Einfluss des Lichtes auf die Elektricitätsleitung des Selens.
30. Hesehus (Rep. d. Phys. 20. 1884 p. 565). Über die Ursache der Veränderung der Elektricitätsleitung des Selens unter dem Einfluss des Lichtes.

31. Hesehus (Rep. d. Phys. 20. 1884 p. 631). Über das Verhältnis zwischen der Lichtintensität und der Veränderung der Elektricitätsleitung des Selens.
32. W. Clark (Chem. News. 51. p. 261 Jahresb. d. Chem. 1885 p. 249). Wirkung des Lichtes auf Selen.
33. Bidwell (Phil. Mag. 20. 1885 p. 178 Ann. d. Phys. Beibl. 9. 1885 p. 674). Über die Empfindlichkeit von Selen gegen Licht etc.
34. Siemens (Berl. Sitz. Ber. 8. 1885 p. 147 Ann. d. Phys. Beibl. 10 1886 p. 115). Über die von Fritts entdeckte elektromotorische Wirkung des beleuchteten Selens.
35. Kalischer (Tagebl. d. 59. Versammlung deutscher Naturforscher 1886 p. 124 Wied. Ann. 31. 1887 p. 101). Über die Erregung einer elektromotorischen Kraft durch das Licht.
36. Kalischer (Wied. Ann. 32. 1887 p. 108). Veränderung der elektr. Leitfähigkeit von Selen durch Belichtuug.
37. Righi (Estratto dal volume III degli Studi offerti dalla Università Padovana alla Bolognese nell' VIII centenario etc. 1888. Ann. d. Phys. Beibl. 12. 1888 p. 683) Über die E. M. K. des Selens.
38. Uljanin (Wied. Ann. 34. 1888 p. 241). Über die bei der Beleuchtung entstehende E. M. K. im Selen.
39. Kalischer (Wied. Ann 35. 1888 p. 397). Bemerkungen zu den Abhandlungen von Uljanin u. Righi.
40. Uljanin (Wied. Ann 35. 1888 p. 836). Erwiderung auf die Bemerkung des Herrn Kalischer.
41. Righi (Wied. Ann. 36. 1889 p. 464). Über die E. M. K. des Selens.
42. Kalischer (Wied. Ann. 37. 1889 p. 528). Über die E. M. K. des Selens.
43. Bidwell (Electrician 26. 1891 p. 213 Ann. d Phys. Beibl 15 1891 p. 361). Einige Versuche mit Selenzellen.
44. Minchin (Electrician 26. 1891 p. 361 Ann. d. Phys. Beibl 15. 1891 p. 449). Photoelektrische Ketten.
45. Minchin (Lum électr. 48. 1893 p. 543 Ann. d. Phys. Beibl. 17. 1893 p. 770 u. 845.) Photoelektrische Elemente.
46. Giltay (Physikal Zeitschr. 1901 p. 675). Apparate zur Demonstration der Lichtempfindlichkeit des Selens.

III. Experimentelles.

Ehe ich auf die Resultate meiner eigenen Untersuchungen eingehe, muss ich einiges über die Herstellung meiner Selenzellen vorausschicken. Ich habe zwei Arten von Selenelementen construiert, die eine nach der von Kalischer meist angewandten Form, die andere nach dem System von Fritts. Erstere Form sei mit Nr. I, letztere mit Nr. II bezeichnet Dabei wurde folgendermassen verfahren.

Nr. I. Um eine viereckige Glasplatte wurden im Abstand von ca. 1 mm von einander isoliert zwei Drähte spiralenförmig gewunden; je ein Ende eines Drahtes war isoliert auf der Glasplatte befestigt, die beiden anderen endeten in Klemenschrauben. Das Präparat wurde sodann auf einem Ofen stark erhitzt und die Zwischenschicht zwischen den Drähten mit Selen ausgefüllt; das Selen schmolz und zeigte im geschmolzenen Zustand eine schwarze, spiegelnde Oberfläche, hierauf wurde das Präparat abgekühlt; es behielt auch nach dem Abkühlen seine glänzende Oberfläche bei und erstarrte zu einer schwarzen, glasigen Masse.

Um nun das Selen in die kristallinische Modification überzuführen, wurde das Präparat in ein Öl- oder Paraffinbad gebracht, und letzteres langsam erhitzt. Das Selen geht dann ungefähr bei 100^0 in den kristallinischen Zustand über, wobei es ein bläulichgraues, metallglänzendes Aussehen annimmt, und behält denselben bis 217^0 bei. Je nach der Wirkung, die das Element hervorbringen soll, muss die Höhe der Temperatur und die Dauer der Erhitzung verschieden gewählt werden.

Nr. II. Eine durchsichtige Metallfolie wurde auf eine viereckige Glasplatte aufgezogen, auf einem Ofen über 217^0 erhitzt und dann mit einem Selenstäbchen bestrichen. Auf die schwarze, geschmolzene Selenschicht wurde sodann die andere Elektrode von der gleichen

Beschaffenheit heiss daraufgedrückt und das Präparat abgekühlt. Das Selen war auf diese Weise zwischen zwei durchsichtige Metallfolien eingeschmolzen; in einigen Fällen wurde statt der einen Folie eine Metallplatte verwendet. Die beiden Elektroden deckten sich nicht völlig, sondern standen an den Enden zur Aufnahme der Leitungsdrähte etwas vor. Um ein Zerfallen der Elemente zu verhindern, wurden sie im amorphen Zustande mit einigen Windungen Draht umgeben. Die Überführung in die kristallinische Modification erfolgte auf dieselbe Weise als bei Nr. I.

Die Umwandlung in kristallinisches Selen durch Erhitzen in einem Paraffinbad ist allgemein zu empfehlen, da sie stets eine genaue Controlle über den erreichten Grad der Erwärmung gestattet. Ist eine bestimmte Temperatur nicht notwendig, so genügt auch eine Erwärmung des amorphen Präparates auf einem Ofen. Dabei empfiehlt es sich, die Erwärmung nach eingetretener Kristallisation noch so lange fortzusetzen, bis schwache Zeichen des Schmelzens auftreten.

Ich will hier noch drei Methoden anführen, welche es ermöglichen, das Präparat sofort bei der Herstellung in den kristallinischen Zustand überzuführen. Dieselben erfordern zwar nur ein einmaliges Erhitzen und beanspruchen auch — mit Ausnahme der ersten — bedeutend weniger Arbeit und Zeit, sind aber nicht allgemein anwendbar.

Erhitzt man das Selen bis über den Schmelzpunkt, kühlt es rasch auf 210° ab und erhält es längere Zeit auf dieser Temperatur, so geht es allmählich in die kristallinische Modification über. Die Elemente, die ich auf diese Weise erhielt, waren sehr mittelmässig; ich kann daher dem ungünstigen Urteil von Siemens über dieses Verfahren nur beistimmen.

Folgende Methode, die mir eine grosse Anzahl lichtempfindlicher Elemente lieferte, darunter auch ein elektromotorisch wirksames, scheint bis jetzt keine rechte Beachtung gefunden zu haben. In den vielen Arbeiten über Selen fand ich nur bei Weinhold (19) und Kalischer (35) einen kurzen Hinweis darauf. Weinhold berichtet: »Das Messing wurde solange erwärmt, bis es anfing, sich etwas dunkler zu färben; dann wurde ein Selenstäbchen mit schwachem Drucke darüber hingeführt. Dabei muss, wenn die Temperatur

richtig getroffen ist, das Präparat sich sofort mit einer dünnen Selenschicht bekleiden, die unmittelbar darauf erstarrt und zwar gewöhnlich gleich kristallinisch.« Kalischer spricht von einem elektromotorisch wirksamen Präparat, bei welchem das Selen unmittelbar nach dem Aufschmelzen kristallisierte, ohne dass es einem besonderen Wärmeprocesse unterworfen wurde. Ich habe diese Methode näher untersucht und folgende Beobachtungen gemacht: Erwärmt man eine Metallplatte auf ca. 150^0 und streicht mit einem Stäbchen aus amorphem Selen darüber, so schmilzt etwas Selen und erstarrt bald darauf in der kristallinischen Modification. Je höher man die Platte erwärmt, desto besser sieht man bei demselben Verfahren das Selen schmelzen, und bei einer Temperatur von 200^0 schmilzt es sehr leicht, um nach wenigen Sekunden zu kristallinischem Selen zu erstarren. Streicht man bei 217^0 mit dem Selenstäbchen über die Platte, so schmilzt das Selen und kristallisiert, wenn die Platte sofort abgekühlt wird. Bei 217^0 beginnt auch das kristallinische Selen zu schmelzen; die geschmolzenen Teile kristallisieren aber augenblicklich wieder, wenn die Temperatur sich sofort wieder erniedrigt und die Höhe von 217^0 nicht überschritten hatte. Geht die Erwärmung aber über 217^0 hinaus, so erstarrt das geschmolzene Selen bei nachheriger Abkühlung zu einer amorphen, glasigen Masse.

Bisher unbekannt dürfte folgendes Verfahren sein. Lässt man eine über 217^0 erhitzte und mit flüssigem Selen bedeckte Metallplatte ruhig erkalten, so erstarrt das Selen bekanntlich zu einer schwarzen, glänzenden Masse. Rührt und drückt man aber das flüssige Selen, während es erkaltet, beständig mit einem Metallstab, so wird es immer breiiger und erstarrt schliesslich zu kristallinischem Selen. Interessant ist es, auf ein und derselben Platte einen Teil des Selens ruhig erkalten zu lassen und den anderen Teil beständig zu rühren und zu drücken. Der erstere erstarrt dann zu amorphem, der zweite zu kristallinischem Selen.

Als elektrischen Messapparat verwendete ich ein Deprez-d'Arsonval-Galvanometer der Firma Siemens & Halske. Der Ausschlag von einem Scalenteil bei 1 m Abstand zwischen Spiegel und Scala entsprach $= 8{,}5 \cdot 10^{-10}$ Amp. Der innere Widerstand des Galvanometers war durch einen herausnehmbaren Vorschaltwiderstand auf 10000 Ohm abgeglichen. Dem Instrumente war ferner

ein Nebenschlusswiderstand beigegeben, welcher es ermöglichte, die Empfindlichkeit auf $^1/_{10}$, $^1/_{100}$, $^1/_{1000}$, $^1/_{10000}$ herabzumindern.

Meine Untersuchungen über die elektrische Leitfähigkeit des Selens begann ich mit folgendem Versuch. Ich brachte ein Präparat aus amorphem Selen, dessen Elektroden mit einem Daniellschen Element und dem Galvanometer verbunden waren, in ein Ölbad und erhitzte dasselbe mässig schnell. Unter 60° besass das Selen keine elektrische Leitfähigkeit. Erst von 60° an zeigte das Galvanometer einen Ausschlag, der bis 96° langsam zunahm; gleichzeitig wurde das Selen weicher und weicher Wurde das auf 60—96° erwärmte Präparat aber aus dem Bad herausgenommen und abgekühlt, so zeigte es keine Spur von einer Leitfähigkeit mehr. Hatte das Bad die Temperatur 97° erreicht, so begann das amorphe Selen in die mattgraue, kristallinische Modification überzugehen; damit nahm auch die elektrische Leitfähigkeit weit schneller zu als vorher. Wurde jetzt das Selenpräparat aus dem Bade genommen, so verringerte sich zwar die Leitfähigkeit, aber das Selen blieb nun auch im abgekühlten Zustande leitend. Von 125° an begann das Leitvermögen ganz bedeutend zu steigen; der Widerstand verringerte sich bei weiterer Erwärmung immer mehr und erreichte schliesslich bei 216—216,5° ein Minimum. Hier begann der Widerstand plötzlich zu steigen und erreichte bei 217° schon einen verhältnismässig hohen Wert. Bei dieser Temperatur ging das Selen in den flüssigen Zustand über. Jenseits des Schmelzpunktes nahm der Widerstand bis gegen 250° erst noch zu, um nachher wieder langsam zu fallen. Während also der Widerstand des kristallinischen Selens bis 216° sich beständig verringerte, zeigte er von da ab bis zum Schmelzpunkt eine Zunahme. Zwischen dem bei 216—216,5° auftretenden Minimum und dem Schmelzpunkt besass demnach das kristallinische Selen einen positiven Temperaturcoefficienten.

Tabelle I gibt eine kurze Übersicht über die Grösse der Widerstände, welche während des eben geschilderten Verfahrens bei verschiedenen Temperaturen beobachtet wurden.

Tabelle I.

Temperatur	Grösse der Widerstände in Ohm.	
	I. Element	II. Element
80°	98990000	
100°	13500000	
130°	109030	225500
140°	73130	155510
150°	51570	108240
160°	29410	57570
170°	19100	40380
180°	13530	25770
185°	10400	
190°	7700	17800
195°	6150	15200
200°	4830	11000
205°	4100	
210°	3870	8200
215°	3650	7950
217°	ca. 270000	

Das Auftreten eines Minimums des Widerstandes und eines positiven Temperaturcoefficienten kurz vor dem Schmelzpunkte ergibt sich auch aus folgendem Versuch. Man erhitze ein amorphes Selenpräparat bis kurz vor den Schmelzpunkt, so dass der Widerstand eben im Zunehmen begriffen ist. Kühlt man nun das Selen ab, ehe es schmilzt, so sinkt auch der Widerstand sofort bis zu einem Minimum, um nachher wieder zu steigen. Man erhält also auch bei der Abkühlung ein Minimum und oberhalb desselben einen positiven Temperaturcoefficienten.

Das Auftreten dieses Minimums lässt sich vielleicht auf folgende Weise erklären. Nehmen wir an, dass die Schmelzung des Selens nicht mit einem Moment erfolgt, sondern dass der Übergang des kristallinischen Selens in den flüssigen Zustand nach und nach vor sich geht, so werden sich die Molecüle kurz vor dem Schmelzpunkt immer mehr lockern, was eine Zunahme des Widerstandes bewirkt.

Da nun bei der Abkühlung der Widerstand sofort wieder sinkt, so müssten sich dementsprechend die Molecüle bei der Abkühlung wieder enger an einander schliessen, und das Selen müsste sich wieder verfestigen. Dies ist in der That beim Schmelzpunkte selbst der Fall. Denn erhitzt man kristallinisches Selen bis 217°, so beginnt es zu schmelzen; kühlt man es sofort wieder ab, so kristallisiert es wieder. Nehmen wir nun an, dass dieses Schmelzen und Widerkristallisieren nicht für den Schmelzpunkt allein gelte, sondern auch schon den ersten Anfängen des Schmelzens eigen sei, dann haben wir die Ursache unserer Erscheinung; sie besteht in einer Lockerung (beim Erwärmen) und Wiederverfestigung (beim Abkühlen) der Molecüle des kristallinischen Selens, was eine Zu- bezw. Abnahme des Widerstandes zur Folge hat.

Ein Präparat wurde ziemlich rasch bis kurz vor den Schmelzpunkt erwärmt und als der Widerstand eben eine Zunahme zeigte, samt dem Paraffinbad abgekühlt; bei 100° C. wurde es aus dem Bade herausgenommen. Als ich das Element am andern Tage prüfte, fand ich, dass es oberhalb + 25° einen negativen, unterhalb + 25° dagegen einen positiven Temperaturcoefficienten besass; bei + 25° trat demnach ein Maximum des Widerstandes ein. Das Element wurde mehrere Tage hintereinander geprüft, ohne dass eine merkliche Veränderung der Lage des Maximums beobachtet werden konnte. Erst 6 Wochen nach der Herstellung trat das Maximum bei + 23° auf. Als ich das Element unter + 23° abkühlte, bemerkte ich eine beständige Abnahme des Widerstandes, die erst rasch, dann immer langsamer verlief, um sich schliesslich bei — 26° einem Minimum zu nähern. Das Element zeigte also die merkwürdige Eigenschaft, dass es oberhalb + 23° und unterhalb — 26° wie Kohle leitete, innerhalb dieser Grenzen aber einen positiven Temperaturcoefficienten besass. Die Widerstandsveränderung während dieses Bereiches wird durch Tabelle II ungefähr wiedergegeben.

Das eben beschriebene Präparat wurde ziemlich rasch erwärmt, ohne auf irgend einer Temperatur längere Zeit erhalten zu werden; trotzdem zeigte es nach der Abkühlung einen positiven Temperaturcoefficienten. Ich habe ferner das erwähnte Element, nachdem es auf — 27° abgekühlt war, sofort wieder geprüft und als oberen Wendepunkt abermals + 23° festgestellt. Demnach dürften die

beiden Behauptungen von Siemens, dass die Existenz eines positiven Temperaturcoefficienten durch sehr langes Erhitzen bedingt sei und dass sehr grosse Abkühlung dieselbe zu zerstören oder wenigstens unter die Lufttemperatur herabzudrücken scheine, keine allgemeine Giltigkeit haben.

Tabelle II.

Temperatur	Widerstand in Ohm
+ 23°	193300
+ 21°	180000
+ 18°	163500
+ 16°	152000
+ 14°	141000
+ 12°	131400
+ 10°	121000
+ 8°	112000
+ 6°	101800
+ 4°	92750
+ 2°	83100
0°	72300
— 2°	62060
— 4°	56660
— 6°	53500
— 8°	51120
— 14°	46500
— 20°	43900
— 24°	42900
— 26°	42700

Es wird sich nun fragen, ob die Erscheinungen, welche an den Selenpräparaten bei einer Erwärmung auf 216,5° auftraten, nicht auch bei tieferen Temperaturen eintreten können. Die folgenden Versuche werden hierüber näheren Aufschluss geben.

I. Ein Präparat wurde erst rasch, dann immer langsamer bis 215° erwärmt. Je näher die Temperatur gegen 215° fortschritt,

desto schwächer wurde die Abnahme des Widerstandes, und als ich schliesslich das Bad dauernd auf 215° erhielt, begann der Widerstand zu steigen. Die Zunahme erfolgte erst rasch, dann immer langsamer. Nach $2^3/_4$ Stunden war der Widerstand auf nahezu das Dreifache gestiegen; er hatte damit ein Maximum erreicht und es erfolgte nun keine weitere Zunahme mehr. Als ich jetzt das Element langsam abkühlte, beobachtete ich von 215° bis gegen 160° herab eine Abnahme des Widerstandes (positiver Temperaturcoefficient). Bei 160° trat ein Minimum des Widerstandes ein und unterhalb dieser Grenze nahm der Widerstand mit der Abkühlung beständig zu. Einen Tag nach der Abkühlung geprüft, zeigte das Element bei + 28° ein Maximum des Widerstandes; das Minimum schien ziemlich tief unter Null zu liegen. Der Bereich, innerhalb welchem das kristallinische Selen einen positiven Temperaturcoefficienten besitzt, war also einen Tag nach der Abkühlung sehr tief herabgesunken.

II. Ein weiteres Präparat wurde zwei Stunden lang auf 215° erhitzt und dann langsam abgekühlt. Die Erwärmung wurde also diesmal nicht solang fortgesetzt, bis der Widerstand ein Maximum aufwies. Bei der Abkühlung konnte von 215—194° überhaupt keine besondere Änderung des Widerstandes beobachtet werden, von 194—144° hatte das Element einen positiven und unterhalb 144° einen negativen Temperaturcoefficienten. Als das Element einige Stunden nach der Abkühlung nochmals geprüft wurde, zeigte es bei + 23° ein Maximum des Widerstandes; oberhalb dieser Grenze besass das Selen einen negativen und unterhalb derselben einen positiven Temperaturcoefficienten. Das Minimum des Widerstandes lag unter Null. Maximum und Minimum waren also schon einige Stunden nach der Herstellung des Elementes tief gesunken.

III. Ein Präparat wurde 2 Stunden lang auf 215° erwärmt und dann plötzlich auf + 12° abgekühlt. Die rasche Abkühlung bewirkte, dass der Widerstand von 26000 Ohm momentan auf ca. 1800 Ohm fiel; die Leitfähigkeit hatte also infolge der schnellen Abkühlung momentan um ungefähr das 15fache zugenommen. Diese hohe Leitfähigkeit blieb aber keineswegs constant, vielmehr zeigte das Element bereits nach 10 Minuten einen Widerstand von 235000 Ohm; also war bereits nach 10 Minuten das Leitvermögen nur mehr den 9ten Teil so gross als bei 215°. Als ich das Element einige

Stunden später prüfte, fand ich bei + 27° ein Maximum und bei — 22° ein Minimum des Widerstandes. Zwischen Maximum und Minimum besass das Element einen positiven, ausserhalb derselben einen negativen Temperaturcoefficienten.

IV. Ein weiteres Präparat wurde 1 Stunde lang auf 215° erhalten, wobei die gewöhnliche Zunahme des Widerstandes stattfand. Als dann langsam abgekühlt wurde, nahm der Widerstand von 215—190° zu, von 190—145° dagegen ab und unter 145° wieder zu. Es trat also hier bei 190° ein Maximum und bei 145° ein Minimum des Widerstandes auf. Kurz nach der vollständigen Abkühlung wurde das Element nochmals geprüft, und nun trat das Maximum bei + 20° ein, während das Minimum ziemlich tief unter Null lag.

V. Als ich ein Präparat nur 1 Minute auf der Temperatur 215° erhielt und dann langsam abkühlte, nahm mit der Abkühlung der Widerstand beständig zu. Bei + 20° verringerte sich endlich die Zunahme des Widerstandes und bei + 17° trat ein kurzer Stillstand ein (bei einem anderen Element habe ich sogar eine momentane, geringe Abnahme des Widerstandes beobachtet). Inzwischen war das Thermometer auf + 9° gefallen. Als die Abkühlung noch weiter fortschritt, nahm der Widerstand wieder zu. Meine Vermutung, dass bei + 17° ein Maximum liegen müsse, fand ich bald bestätigt. Denn als ich jetzt das Element von 0° gegen 17° erwärmte, nahm der Widerstand mit der Temperaturerhöhung zu, und bei + 17° trat ein Maximum des Widerstandes ein, so dass bei + 18° der Widerstand bereits wieder im Abnehmen begriffen war. Ich kühlte indess sofort wieder ab, und diesmal nahm, wie zu erwarten war, unter + 17° der Widerstand mit der Temperaturerniedrigung ab. Unter + 17° besass also das Element einen positiven Temperaturcoefficienten. Ein zweites Element zeigte bei der gleichen Erwärmung bei + 11° ein Maximum des Widerstandes. Die Minima schienen bei beiden Elementen ziemlich tief zu liegen. Aus diesen Beobachtungen ergibt sich wiederum, dass auch bei kurzer Erwärmung ein positiver Temperaturcoefficient im kristallinischen Selen auftreten kann.

Tabelle III enthält einige Angaben über die Widerstandsveränderungen, welche bei den Versuchen I—IV auftraten.

Tabelle III.

a. Erwärmung.

Dauer der Erwärmung in Minuten	Grösse der Widerstände in Ohm			
	Versuch I	Versuch II	Versuch III	Versuch IV
1	1740	1920	11660	3010
15	1960	2150	15200	4170
30	2240	2420	18000	5110
45	2510	2710	20500	5640
60	2800	2980	22400	5960
75	3110	3270	23520	
90	3490	3520	24620	
105	3860	3710	25560	
120	4290	3790	26000	
135	4510			
150	4600			
165	4640			

b. Abkühlung.

Temperatur	Grösse der Widerstände in Ohm			
	Versuch I	Versuch II	Versuch III	Versuch IV
215°	4640	3760		5960
210°		3760		6240
200°	4300	3760		6600
190°	3800	3680		6870
180°	3420	3420		6600
170°	3220	3150		6010
160°	3150	3010		5640
150°	3270	2950		5440
140°	3490	2920		5480
130°		2980		5660
120°		3050		

Bei den eben angeführten 5 Versuchen waren die Präparate stets auf 215° erwärmt worden; nur die Dauer der Erhitzung war in den einzelnen Fällen verschieden. Ich habe nun die gleichen Versuche auch an Präparaten wiederholt, welche nur auf eine Temperatur von 210° und 204° erhitzt wurden. Dabei ergaben sich im allgemeinen dieselben Erscheinungen, nur lagen die Maxima und Minima etwas tiefer.

Präparate, welche auf 215° erhitzt wurden, zeigten nach $2^3/_4$ Stunden keine Widerstandszunahme mehr. Bei einer Erwärmung auf 210° vergingen bereits $3^1/_2$ Stunden und bei 204° ungefähr 5 Stunden, bis keine Vergrösserung des Widerstandes mehr eintrat. Je tiefer also der Grad der Erwärmung, desto länger muss die Dauer derselben sein, um ein Maximum des Widerstandes zu erreichen. Demnach könnte man erwarten, dass diese Erscheinung auch bei tieferen Temperaturen noch eintritt, wenn nur die Dauer der Erhitzung entsprechend lang ist. Um einen Versuch in dieser Beziehung anzustellen, erwärmte ich ein Präparat längere Zeit auf 196°. Indess zeigte sich bei dieser Temperatur nicht, wie in den früheren Fällen, mit der Dauer der Erhitzung eine Zunahme, sondern vielmehr eine Abnahme des Widerstandes, welche erst rascher, dann immer langsamer erfolgte. Erst nach $1^1/_2$ Stunden trat allmählich ein Stillstand ein und bei noch längerer Erwärmung schien der Widerstand sogar etwas zu steigen. Die Grenze, unterhalb der bei längerer Erwärmung auf constanter Temperatur keine sofortige Zunahme des Widerstandes mehr eintritt, muss demnach zwischen 204° und 196°, also ungefähr bei 200° liegen. Damit soll aber nicht gesagt sein, dass gleichzeitig damit auch die Grenze für das Auftreten eines positiven Temperaturcoefficienten gezogen sei.

Die Grenze für die unter den gegebenen Verhältnissen auftretende Widerstandszunahme lässt sich auch aus folgenden Beobachtungen annähernd bestimmen. Als ein Präparat auf 215° erwärmt wurde, besass es anfangs einen Widerstand von 1740 Ohm. Nach $2^3/_4$ Stunden war derselbe auf 4640 Ohm gestiegen, womit er ein Maximum erreicht hatte; der Widerstand war somit auf nahezu das Dreifache angewachsen. Bei einer Erwärmung auf 204° dagegen betrug das Minimum 4600 und das Maximum 9100 Ohm, also kaum mehr das Doppelte des ursprünglichen Widerstandes. Hieraus ergibt

sich, dass das Verhältnis zwischen Minimum nnd Maximum mit der Temperatur sehr rasch abnimmt, so dass die Grenze, unterhalb der keine Widerstandszunahme mehr stattfindet, nicht sehr weit unter 204° liegen kann.

Nach Siemens ist das Auftreten eines positiven Temperaturcoefficienten durch eine Erhitzung auf einer Temperatur von mindestens 200° bedingt. Ich habe indess gefunden, dass derselbe auch bei einer Erwärmung unter 200° sehr wohl noch auftritt. Als ich nämlich mehrere Präparate 1 Minute auf 190° erwärmte und dann rasch abkühlte, zeigte eines dieser Elemente kurz nach der Abkühlung bei + 12°, ein anderes bei + 5° ein Maximum des Widerstandes. Bei den übrigen Elementen schien das Maximum noch tiefer zu liegen. Unterhalb der Temperaturen, bei denen ein Maximum des Widerstandes eintrat, besassen die Elemente einen positiven Temperaturcoefficienten.

Die Hauptresultate meiner Versuche, soweit sie sich auf die Abhängigkeit des Leitvermögens von der Wärme beziehen, lassen sich folgendermassen zusammenfassen:

Erwärmt man das Selen mässig rasch, so nimmt der Widerstand wie bei der Kohle beständig ab. Erst bei 216—216,5° tritt ein Minimum ein; zwischen diesem und dem Schmelzpunkt besitzt es bei fortschreitender Erwärmung einen positiven Temperaturcoefficienten. Erhält man das Selen längere Zeit auf einer constanten Temperatur über 200°, so nimmt der Widerstand sofort zu und steigt beständig bis zu einem Maximum. Je höher der Grad der Erhitzung ist, desto grösser ist im Verhältnis die Widerstandszunahme und desto rascher wird das Maximum erreicht; für Temperaturen unter 200° existiert diese Widerstandszunahme nicht mehr. Wird die Erhitzung bis zum Maximum des Widerstandes fortgesetzt, so nimmt bei darauffolgender langsamer Abkühlung gleichzeitig mit der Temperatur auch der Widerstand ab (positiver Temperaturcoefficient) und nähert sich allmählich einem Minimum, von dem ab er wieder zunimmt (negativer Temperaturcoeff.). War aber bei der Erhitzung das Maximum des Widerstandes nicht erreicht, so nimmt bei eintretender Abkühlung der Widerstand erst bis zu einem Maximum zu und sinkt dann auf ein Minimum herab, um nachher wieder zn steigen; zwischen Maximum und Minimum besitzt das

Selen einen positiven Temperaturcoefficienten. In diesem Falle erfolgt also das Auftreten des positiven Temperaturcoefficienten nicht sofort mit der Abkühlung, sondern erst später und zwar bei einer um so tieferen Temperatur, je kürzer die Erhitzung war. Aber nicht bloss von der Dauer, auch von der Höhe der Erwärmung hängt die Wirkung ab, indem bei der Abkühlung das Maximum unter sonst gleichen Umständen um so höher liegt, je höher der Grad der vorherigen Erhitzung war. Dieser Zustand des Selens sinkt aber allgemein mit der Temperaturerniedrigung sehr rasch und nimmt erst nach der Abkühlung allmählich eine beständigere Lage ein. Auch im abgekühlten Selen tritt das Maximum bezw. der positive Temperaturcoefficient bei um so höherer Temperatur auf, je länger die Dauer und je höher der Grad der Erhitzung war. Was die Stabilität betrifft, so erweist sie sich in gleicher Weise von der Erhitzung abhängig. Lange Erwärmung auf hoher Temperatur liefert Elemente, deren Maxima und Minima sich bald nach der Abkühlung sehr constant erweisen, so dass auch grosse Abkühlung nicht mehr merklich auf sie einzuwirken vermag. Auch kurz dauernde Erwärmung bis unmittelbar vor den Schmelzpunkt erweist sich sehr vorteilhaft. Wird über 200^0 erhitztes Selen nicht langsam, sondern plötzlich bis zur Lufttemperatur abgekühlt, so sinkt der Widerstand momentan ganz bedeutend, doch behält das Selen dieses hohe Leitvermögen nicht dauernd bei. Auch bei Erwärmung unter 200^0 tritt der positive Temperaturcoefficient noch auf; in diesem Falle liegt er jedoch gewöhnlich schon sehr tief und kann eventuell erst unter dem Nullpunkt beginnen.

Während bei den bisherigen Untersuchungen nur das Selenpräparat Nr. I Verwendung fand, wurde zur Beobachtung der Lichtwirkung auf die elektrische Leitfähigkeit des kristallinischen Selens auch Form Nr. II benützt. Als Lichtquelle diente gewöhnlich eine Gasflamme. Um die Wärmestrahlen nach Möglichkeit auszuschliessen, wurde eine Alaunlösung zwischen Element und Lichtquelle eingeschaltet oder das Element in ein durchsichtiges Kühlgefäss eingeschlossen.

Zunächst untersuchte ich die Wirkung des Lichtes auf Elemente mit Kupferelektroden und Kupfer — Messingelektroden. An solchen Zellen hatte nämlich Kalischer unter Umständen auch eine Zunahme

des Widerstandes beobachtet. Da bei meinen früheren (Physikalische Zeitschrift 3. 1902 p. 520) Versuchen, welche sich auf photoelektrische bezw. photochemische Ströme bezogen, Kupfer- und Zinkelektroden ein ganz entgegengesetztes Verhalten zeigten, so hielt ich einen ähnlichen Vorgang bei den Selenzellen nicht für ausgeschlossen. Ich prüfte zuerst, ob das Metall der Elektroden die Ursache der von Kalischer beobachteten Erscheinung ist. Meine eingehenden Versuche ergaben jedoch stets eine Verringerung des Widerstandes bei Belichtung; nur die Grösse der Wirkung war in den einzelnen Fällen verschieden. Was ferner die Lichtstärke betrifft, so konnte starke und schwache Belichtung niemals eine entgegengesetzte Wirkung hervorbringen. Zwischen Lichtstärke und photoelektrischer Wirkung ergab sich die Beziehung, dass die Wirkung in noch geringerem Masse als die Quadratwurzeln aus den Lichtstärken zunimmt. Um jede Elektrode für sich belichten zu können, habe ich auch einige Zellen von der Form Nr. II untersucht. Die Wirkung bestand regelmässig in einer Abnahme des Widerstandes und zwar ganz unabhängig davon, welche Elektrode belichtet wurde. Die Erscheinung erweist sich also — abgesehen von der Grösse — unabhängig von der Lichtstärke, Lichtrichtung und der Natur der Elektroden.

Auch mehrere Selenzellen, welche einen positiven Temperaturcoefficienten besassen, wurden auf ihr lichtelektrisches Verhalten geprüft. Sie zeigten sämtlich bei Belichtung eine Abnahme des Widerstandes, während sie bei Erwärmung eine Zunahme desselben aufwiesen. Licht und Wärme erzeugen also in einem Element mit positivem Temperaturcoefficienten gerade entgegengesetzte Wirkungen.

Auf Grund meiner Versuche bin ich zu der Ansicht gekommen, dass die von Kalischer beobachtete Zunahme des Widerstandes auf einer Wärmewirkung und zwar auf einem Element mit positivem Temperaturcoefficienten beruht. Stellen wir uns z. B. vor, es werde eine solche Selenzelle einer starken Lichtquelle ausgesetzt, so wirkt erst nur das Licht, dann allmählich auch die Wärme, indem das Selen die vom Licht ausgestrahlte Wärme langsam absorbiert und sich nach und nach erwärmt; daher zuerst eine Abnahme, dann eine Zunahme des Widerstandes, wie Kalischer beobachtete.

Die photoelektrische Wirkung auf die Leitfähigkeit trat sofort ein, wenn die Strahlen auf das Element auffielen. Wurde aber verdunkelt, so nahm der Widerstand nicht sofort seine ursprüngliche Höhe wieder an; die Rückkehr erfolgte erst rascher, dann langsamer je nach der Stärke und Dauer der vorausgehenden Belichtung.

Führt man das Selen in den kristallinischen Zustand über, so zeigt es während der Erhitzung selbst einen verhältnismässig geringen Widerstand (*A*). Kühlt man es aber ab und prüft es einige Zeit darauf, so ist der Widerstand ganz bedeutend gewachsen (*B*). Belichtet man das abgekühlte Element, so nimmt sein Widerstand wieder ab (*C*). Das Verhältnis der Widerstände *A* : *B* sowie das Verhältnis *B* : *C* ist unter sonst gleichen Umständen je nach der Temperatur der erreichten Erhitzung sehr verschieden. Um einen allgemeinen Überblick zu erhalten, habe ich in einem dunklen Zimmer folgenden Versuch angestellt. Ich erhitzte ein Präparat auf einer bestimmten Temperatur 1 Minute lang und ermittelte den Widerstand *A*. Hierauf kühlte ich die Selenzelle rasch ab, indem ich sie aus dem Bad herausnahm, und bestimmte genau nach einer Viertelstunde den Widerstand der abgekühlten Zelle sowohl im Dunkeln (*B*) als auch bei Belichtung (*C*). Dann brachte ich das Element wieder in das Paraffinbad und erhitzte es auf eine höhere Temperatur, für welche ich bei dem gleichen Verfahren wieder andere Widerstände erhielt. Als allgemeines Resultat ergab sich: Das Verhältnis *A* : *B* nimmt von 97^0 bis ungefähr 180^0 zu, während es oberhalb dieser Grenze eine beständige Abnahme zeigt. Das Verhältnis *B* : *C* dagegen wächst von 97^0 bis 195^0, woselbst es seinen Höhepunkt erreicht, um nachher wieder abzunehmen. Ein Element erhält demnach im abgekühlten Zustand eine um so grössere Leitfähigkeit, je höher die Temperatur der Erhitzung war. Betrachtet man das Selen unter dem Mikroscop, so sieht man auch sofort, dass das höher erhitzte Selen ein mehr verflochtenes Netzwerk besitzt als das bei niederer Temperatur kristallisierte. Der Übergang der Elektricität von einem leitenden Teilchen zum anderen kann daher um so leichter erfolgen, je höher die Erwärmung war. (Bei dieser Gelegenheit sei darauf hingewiesen, dass sich auch die Farbe des Selens mit der Erhitzung stets etwas ändert). Es empfiehlt sich deshalb, wenn man Elemente von möglichst geringem

Widerstande construieren will, eine längere Erwärmung auf möglichst hoher Temperatur und rasche Abkühlung anzuwenden. Was die Wirkung des Lichtes betrifft, so hat sich gezeigt, dass die Widerstandsabnahme am bedeutendsten bei einer Erhitzung auf 195° war. Um möglichst grosse lichtelektrische Empfindlichkeit zu erlangen, empfiehlt sich also eine Erwärmung des Präparates auf 195° C. Die Tabelle IV enthält die Resultate von zwei Versuchen dieser Art.

Tabelle IV.

Temperatur	Grösse der Wiederstände in Ohm			*A : B*	*B : C.*
	A (erhitzt)	B (abgekükIt)	C (belichtet)		
1) 115°	300650	30823500	10249500	1 : 103	3 : 1
130°	169110	25527190	8351480	1 : 151	3 : 1
150°	79580	19055500	5411760	1 : 239	3,5 : 1
180°	18280	11979170	1366600	1 : 655	8 : 1
200°	7960	3560370	422790	1 : 447	8,5 : 1
215°	4360	75160	36560	1 : 18	2 : 1
2) 150°	51570	21475260	6664740	1 : 416	3 : 1
180°	13530	9019600	1439300	1 : 666	6,3 : 1
185°	10410	5882400	901960	1 : 576	6,5 : 1
190°	7730	4227940	629270	1 : 546	6,7 : 1
195°	6150	2081450	293120	1 : 338	7,2 : 1
200°	4830	1082350	181600	1 : 224	6 : 1
205°	4100	615000	106110	1 : 154	5,8 : 1
212°	3870	185350	43930	1 : 48	4 : 1

Abgesehen von den eben beschriebenen Versuchen erhielt ich auch sonst bei einer Erwärmung auf 195° stets die empfindlichsten Selenzellen. Elemente, welche durch lange Erwärmung auf Temperaturen über 200° erworben worden waren, zeigten eine geringere Empfindlichkeit. Bei einer halbstündigen Erhitzung auf 195° gelang

es mir, ein Element herzustellen, welches eine Stunde nach der Abkühlung bei Belichtung eine 16 mal so grosse Leitfähigkeit besass als im Dunkeln. 24 Stunden nach der Herstellung war das Leitvermögen bei Belichtung nur mehr 10 mal so gross. Dieses Sinken der Empfindlichkeit, welches erst rasch, dann immer langsamer vor sich geht, lässt sich an den Elementen allgemein beobachten.

Die kristallinische Modification, welche sich bei längerer Erhitzung auf 195° herausbildet, hat noch den weiteren Vorzug, dass sie unter dem Einfluss des Lichtes eine E. M. K. erhalten kann. Sie darf daher mit Recht als die lichtempfindlichste Modification bezeichnet werden. Die von Kalischer aufgestellte Behauptung, dass die photoelektromotorische Kraft der Selenzellen durch eine längere Erhitzung auf 195° bedingt sei, wird auch durch meine Versuche in vollem Masse bestätigt. Denn während ich durch einstündige Erhitzung auf 190—200° mehrere wirksame Elemente gewann, konnte ich bei Temperaturen unter 190° und über 200° in keinem Falle eine E. M. K. beobachten. Wegen des grossen Vorzuges, den die Fritts'sche Construktion bietet, wurden diese Elemente nur in Form Nr. II hergestellt und zwar in zwei verschiedenen Ausführungen, die ich kurz mit Goldschaum — Silberschaum und Silber — Messing bezeichnen will.

Bei den Elementen Goldschaum — Silberschaum bestand die eine Elektrode aus unechtem Blattgold, die andere aus unechtem Blattsilber. Belichtete ich die Silberseite, so floss der Strom vom Silber durch das Selen zum Gold, das Silber wurde also positiv elektrisch. Belichtete ich die Goldelektrode, so zeigte sich wieder das Silber elektropositiv, nur war die Wirkung in diesem Fall geringer. Der Strom floss also stets in der gleichen Richtung ganz unabhängig davon, welche Elektrode dem Lichte ausgesetzt wurde. Die E. M. K. des Elementes betrug bei Belichtung mit einer Gasflamme 0,02 Volt.

Die Elemente Silber—Messing — die eine Elektrode bestand aus echtem Blattsilber, die andere aus einem Messingblech — ergaben bei Belichtung einen Strom vom Silber durch das Selen zum Messing; die Silberelektrode wurde also elektropositiv. Die Richtung des Stromes änderte sich nicht, mochte die eine oder andere

Elektrode belichtet werden. Die E. M. K. betrug bei Gaslicht 0,01 Volt.

Nachdem Uljanin an seinen Platin- Messingelementen bezüglich der Richtung des Stromes die nämlichen Beobachtungen gemacht hat, scheint allgemein folgendes Gesetz zu gelten: Bei Selenelementen mit 2 verschiedenen Elektroden ist die Richtung des Stromes unabhängig von der Lichtrichtung; der photoelektrische Strom fliesst stets nur in einer Richtung, mag die eine oder andere Elektrode belichtet werden.

Die Eigenschaften, welche meine photoelektromotorischen Selenzellen ausserdem zeigten, stimmen mit den Resultaten von Uljanin gut überein; sie lassen sich kurz folgendermassen zusammenfassen:

1. Der Strom entsteht sofort beim Auffallen der Lichtstrahlen, zeigt sich während der Dauer der Belichtung fast vollkommen constant und verschwindet beim Verdunkeln sofort vollständig.
2. Die Elemente zeigen im Dunkeln keine E. M. K.
3. Die Elemente sind wenig polarisierbar.
4. Für stärkere Belichtung nimmt die Wirkung langsamer zu als die Lichtstärke; nur für ganz schwache Belichtung erzielt man eine annähernde Proportionalität zwischen Wirkung und Lichtstärke.

Ich habe schon oben darauf hingewiesen, dass beim Verdunkeln die E. M. K. sofort vollständig verschwindet. Eine sogenannte Nachwirkung, wie sie bei der Leitfähigkeit auftritt, existiert bei der photoelektromotorischen Erscheinung überhaupt nicht, mag die Belichtung noch so lange gedauert haben. Daher kann ich auch die von Kalischer aufgestellte Erklärung, dass die von Righi im Dunkeln beobachteten Ströme die andauernde Wirkung einer vorhergehenden Belichtung seien, in keiner Weise gelten lassen. Ich glaube vielmehr, dass die Righi'sche Beobachtung von einer Polarisation der Elektroden herrührte.

Auch in galvanischen Selenelementen vermag das Licht eine E. M. K. zu erregen, eine Erscheinung, welche bereits Sabine (15) und Minchin (44, 45) zur Konstruktion von Selenzellen benützten. Es ist mir gelungen, allgemein giltige Gesetze über die Richtung und den Verlauf der photoelektrischen Ströme in galvanischen Selenzellen aufzustellen.

Zwei Messingplatten, von denen die eine blank und die andere mit einer dünnen, kristallinischen Selenschicht überzogen war, wurden in gewöhnlichem Wasser einander gegenübergestellt. Diese Zelle zeigte im Dunkeln einen Strom, der von der Selenelektrode durch das Wasser zur Messingelektrode floss; die Selenelektrode war also im Dunkeln elektropositiv. Belichtete ich aber, so wurde die Selenelektrode sofort elektronegativ; der Strom floss also jetzt in der umgekehrten Richtung. Die E. M. K. betrug im Dunkeln —0,085 Volt, bei Belichtung + 0,11 Volt, die Änderung also nahezu 0,2 Volt.

Auch bei Anwendung von Zink-, Platin-, Silber- und Aluminimumelektroden, von denen die eine mit einer dünnen, kristallinischen Selenschicht überzogen war, zeigte sich genau dieselbe Erscheinung.

Bei den galvanischen Selenelementen ist es nicht nötig, dass die Kristallisation des Selens bei 195^0 stattgefunden hat; doch erwies sich diese Modification am empfindlichsten. Die Wirkung trat gleichzeitig mit der Belichtung ein, ebenso erfolgte die Rückkehr sofort mit der Verdunkelung. Der negative Zustand der Selenelektrode verringerte sich mit der Dauer der Belichtung immer mehr. Hatte das Licht sehr lange eingewirkt, so verschwand oft der negative Zustand ganz, und die belichtete Selenelektrode zeigte sich dann positiv, aber stets in geringerem Grade als im Dunkeln; die Lichtwirkung machte sich immer noch geltend. Wurde nun verdunkelt, so zeigte sich die Selenelektrode gewöhnlich etwas stärker positiv als vor der Belichtung. Man kann daher annehmen, dass während der Belichtung eine Polarisation stattfindet, welche der Lichtwirkung entgegenarbeitet. Daraus würde sich dann erklären:

1. Die Abnahme des photoelektrischen Stromes während der Dauer der Belichtung,
2. die Vergrösserung des ursprünglichen galvanischen Stromes nach der Verdunkelung (ursprüngl. galv. Strom + Polarisation des Photostromes).

Als ich einer Kupferplatte eine Selenelektrode gegenüberstellte, beobachtete ich im Dunkeln einen Strom, der vom Kupfer durch das Wasser zum Selen floss; das Selen war also hier im Dunkeln negativ elektrisch. Bei Belichtung erhielt nun der vorhandene Strom eine bedeutende Verstärkung; die belichtete Selenelektrode wurde also noch stärker elektronegativ. Die E. M. K. betrug im Dunkeln

0,07 Volt, bei Belichtung 0,3 Volt, die Änderung also 0,23 Volt. Bei längerer Belichtung nahm die E. M. K. langsam ab; nach der Verdunkelung zeigte sich meist eine Abnahme des ursprünglichen Stromes, da eben hier die Polarisation während der Belichtung dem ursprünglichen Strom entgegengesetzt war (ursprüngl. galv. Strom — Polarisation des Photostromes).

Schliesslich stellte ich zwei mit Selen überzogene Platten, also zwei Selenelektroden einander gegenüber. Dabei wurde stets die belichtete Elektrode elektronegativ. Im Übrigen war der Verlauf der Ströme genau derselbe wie bei den vorhergehenden Versuchen.

Aus sämtlichen Untersuchungen, soweit sie sich auf galvanische Selenelemente beziehen, ergibt sich folgendes allgemeine Gesetz: Die Richtung des photoelektrischen Stromes in galvanischen Selenzellen ist von der Natur der einen Elektrode ganz unabhängig. Der photoelektrische Strom fliesst immer von der beschatteten Elektrode durch das Wasser zur belichteten Selenelektrode; letztere zeigt sich also stets elektronegativ. Während der Belichtung stellt sich Polarisation ein, welche sowohl eine Verringerung des photoelektrischen als auch eine Veränderung des ursprünglichen galvanischen Stromes bewirkt.

Zum Schlusse erübrigt mir noch die angenehme Pflicht, der Elektricitäts-Aktiengesellschaft Siemens & Halske, welche mir in liebenswürdigster Weise die nötigen Instrumente zur Verfügung gestellt hat, meinen Dank auch an dieser Stelle auszudrücken.
